

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
2. Mai 2002 (02.05.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/34730 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C07D 251/60

KOGLGRUBER, Ferdinand [AT/AT]; Tobersbergerweg 2/6, A-4040 Linz (AT).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/11890

(74) Anwalt: VA TECH PATENTE GMBH & CO;
Stahlstrasse 21a, A-4031 Linz (AT).

(22) Internationales Anmeldedatum:
15. Oktober 2001 (15.10.2001)

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AU, BR, CN, ID, JP,
KR, PL, RO, RU, TT, US.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT,
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, SE, TR).

(30) Angaben zur Priorität:
A 1802/2000 20. Oktober 2000 (20.10.2000) AT

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

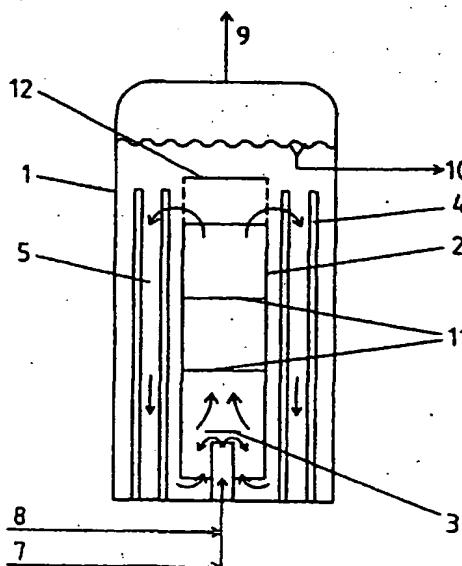
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): AGROLINZ MELAMIN GMBH [AT/AT]; St. Peter-Strasse 25, A-4021 Linz (AT).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BUCKA, Hartmut [DE/AT]; A-4622 Eggendorf 125 (AT). COUFAL, Gerhard [AT/AT]; Münchgasse 21, A-4060 Leonding (AT).

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING MELAMINE

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON MELAMIN



(57) Abstract: The invention relates to a method for producing melamine by means of pyrolysis of urea in a high-pressure reactor with a vertical centre tube, wherein the melamine flows from the bottom to the top of the reactor, is mixed in the lower part of the reactor with a urea melt introduced into the reactor from below and, optionally, NH₃, the melamine is discharged from the centre tube in the upper part thereof, part of the melamine thus formed flows downwards in the annulus between the centre tube and the reactor wall, the remaining part being transferred outwardly for further processing and the off gases are separated. The invention also relates to a reactor for carrying out said method.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Herstellung von Melamin durch Pyrolyse von Harnstoff in einem Hochdruckreaktor mit einem senkrechten Zentralrohr, bei dem das Melamin im Reaktor von unten nach oben strömt, sich im unteren Teil des Reaktors mit einer von unten in den Reaktor eingebrachten Harnstoffschmelze und gegebenenfalls NH₃ vermischt, im oberen Teil des Zentralrohres aus dem Zentralrohr austritt, ein Teil des gebildeten Melamins im Ringraum zwischen Zentralrohr und Reaktorwand nach unten strömt und der restliche Teil zur weiteren Aufarbeitung ausgeschleust wird, die Offgase am Reaktorkopf abgetrennt werden, sowie ein Reaktor zur Durchführung des Verfahrens.

Verfahren zur Herstellung von Melamin

Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Herstellung von Melamin durch Pyrolyse von Harnstoff.

Bei den Hochdruckverfahren zur Herstellung von Melamin wird Harnstoff über eine endotherme Flüssigphasenreaktion zu Melamin umgesetzt. Das flüssige Melamin enthält je nach den Druck- und Temperaturbedingungen im Reaktor zusätzlich unterschiedliche Mengen an gelöstem NH_3 und CO_2 sowie Kondensationsnebenprodukte und nicht umgesetzten Harnstoff. Das so erhaltene Melamin wird anschließend etwa durch Quenchen mit Wasser oder mit Ammoniak, durch Sublimation mit nachfolgender Desublimation oder durch Entspannen unter bestimmten Bedingungen verfestigt.

Als Reaktor dient üblicherweise ein Tankreaktor mit Zentralrohr und außerhalb des Zentralrohres angeordneten Heizelementen, die die zur Reaktion nötige Wärme bereitstellen. Diese Heizelemente sind parallel zum Zentralrohr angeordnete Rohrbündel, in denen eine Salzsäure zirkuliert. Dabei werden Harnstoff und NH_3 am Boden des Reaktors eingebracht, treffen auf eine Verteilerplatte, die sich unterhalb des Zentralrohres befindet und reagieren im freien Raum zwischen den Rohrbündeln, in dem sich bereits Melamin befindet, unter Zersetzung und Gasentwicklung zu Melamin. In WO99/00374 ist ein solcher Reaktor schematisch abgebildet, wobei auch die Strömungsrichtung der Schmelze so angegeben ist, dass das Reaktionsgemisch außerhalb des Zentralrohres zwischen den Rohrbündeln nach oben strömt und sich dort in Offgas und flüssiges Melamin trennt. Das Offgas wird am Kopf des Reaktors abgezogen, ein Teil der Melaminschmelze wird über einen Überlauf aus dem Reaktor ausgetragen und der andere Teil der Melaminschmelze fließt innerhalb des Zentralrohres aufgrund der Schwerkraft nach unten.

Dieser bisher verwendete Reaktortyp hat jedoch den Nachteil, daß die Rohrbündel insbesondere bei höherem Harnstoffdurchsatz relativ rasch korrodieren und daher häufig ausgewechselt werden müssen.

Unerwarteterweise wurde nun gefunden, daß die Korrosionsrate der Salzschmelze-Rohre wesentlich gesenkt werden kann, wenn die Vermischung des Harnstoffs mit Melamin und seine Zersetzung nicht außerhalb, sondern innerhalb des Zentralrohres erfolgt. Entgegen der ursprünglichen Annahme, dass die Strömungsrichtung der Melaminschmelze so ist, wie in WO99/00374 angegeben, wurde darüber hinaus gefunden, dass die Strömungsrichtung der Melaminschmelze bei der erfindungsgemäßen Anordnung genau umgekehrt ist, die Schmelze strömt nämlich innerhalb des Zentralrohres nach oben und außerhalb des Zentralrohres nach unten.

Die für die insgesamt endotherme Reaktion nötige Wärmezufuhr erfolgt durch die außerhalb des Zentralrohres angeordneten Heizrohre bei der Bewegung der Schmelze nach unten, sodass im unteren Teil des Reaktors eine um etwa 3 – 30 °, bevorzugt um 5 – 15 °C höhere Temperatur herrscht, als im oberen Teil. Dass die Melaminschmelze im oberen Teil des Reaktors, wo sie über eine Überlauf abgezogen wird, kälter ist, als im unteren Teil bedeutet einen weiteren Vorteil gegenüber der Anordnung nach WO99/00374, da die Melaminschmelze in den nachfolgenden Schritten weniger gekühlt werden muss, und die Gleichgewichtslage der Schmelze bei niedrigerer Temperatur in Richtung Melamin verschoben ist, sodass weniger Nebenprodukte gebildet werden.

Gegenstand der Erfindung ist demnach ein Verfahren zur Herstellung von Melamin durch Pyrolyse von Harnstoff in einem Hochdruckreaktor mit einem senkrechten Zentralrohr unter Bildung einer Melaminschmelze, das dadurch gekennzeichnet ist, dass

- die im Reaktor zirkulierende Melaminschmelze sich im unteren Bereich des Reaktors mit einer von unten in den Reaktor eingebrachten Harnstoffschmelze und gegebenenfalls eingebrachtem NH_3 vermischt.
- die gebildete Reaktionsmischung, bestehend im wesentlichen aus Melamin, NH_3 , CO_2 und gegebenenfalls Reaktionszwischenprodukten im Zentralrohr von unten nach oben strömt,

- die gebildete Reaktionsmischung im oberen Teil des Zentralrohres aus dem Zentralrohr austritt,
- am Reaktorkopf oberhalb des Zentralrohres die Auftrennung zwischen Melamin und Offgas stattfindet,
- ein Teil des oben aus dem Zentralrohr austretenden Melamins im Ringraum zwischen Zentralrohr und Reaktorwand nach unten strömt und der restliche Teil zur weiteren Aufarbeitung ausgeschleust wird
- die Offgase am Reaktorkopf ausgeschleust werden.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird Harnstoff, der bevorzugt als ammoniakgesättigte Harnstoffschmelze aus einem Harnstoffwäscher kommt, mit einer Temperatur von etwa 135 - 250°C, von unten in den Melaminreaktor eingebracht. Gemeinsam mit dem Harnstoff wird gegebenenfalls NH₃ von unten in den Reaktor eingetragen. Dabei beträgt das Molverhältnis von dem dem Melaminreaktor gegebenenfalls zugeführten NH₃ zum zugeführten Harnstoff etwa 0-10 mol, bevorzugt etwa 0-5 mol, besonders bevorzugt etwa 0-2 mol NH₃ / mol Harnstoff. Der Druck im Melaminreaktor liegt je nach gewähltem Temperaturbereich in einem Bereich von etwa 50 – 350 bar, bevorzugt von etwa 80 - 250 bar.

Die Temperatur im Melaminreaktor liegt je nach gewähltem Druckbereich in einem Bereich von etwa 320 – 450°C, bevorzugt von etwa 320 – 400°C, besonders bevorzugt von etwa 330 - 380 °C.

Der Melaminreaktor ist ein Tankreaktor mit senkrecht stehendem Zentralrohr. Die von unten in das Zentralrohr eingebrachte Harnstoffschmelze und das gegebenenfalls eingebrachte NH₃ strömen bevorzugt gegen eine im unteren Teil des Zentralrohres angebrachte Verteilerplatte und dann weiter entweder an der Verteilerplatte vorbei oder durch Öffnungen bzw. Düsen, die in einer Haltevorrichtung, beispielsweise einem Halteblech zur Befestigung der Verteilerplatte, am Einleitrohr für Harnstoff und NH₃ angeordnet sind, durch die Verteilerplatte hindurch in Richtung Zentralrohr. Die Reaktanten vermischen sich

im Inneren des Zentralrohres mit der ebenfalls von unten in das Zentralrohr einströmenden, im Reaktor zirkulierenden Melaminschmelze.

Durch die intensive Vermischung der kühlen Harnstoffschmelze mit der heißen, zirkulierenden Melaminschmelze im Zentralrohr kommt es zur Erwärmung der Reaktanten, und der Harnstoff pyrolysiert über die Reaktorhöhe zu Melamin und Offgas, hauptsächlich bestehend aus NH_3 und CO_2 . Da die Melaminbildung endotherm ist, muss die Menge des im Reaktor zirkulierenden Melamins so groß sein, daß durch die Temperaturerniedrigung des Melamins beim Vermischen der Reaktanten und während der Harnstoffpyrolyse nicht die Gefahr der Melaminverfestigung besteht.

Die Einstellung des im Reaktor gewünschten Temperaturprofiles kann durch die eingebrachte Harnstoffmenge, die Temperatur der Salzschmelze und die Zirkulationsrichtung der Salzschmelze in den Doppelmantelrohren erfolgen.

Weiters ist es möglich, am Reaktorboden oder im Zentralrohr selbst Einbauten, Verteilerböden oder Strömungsleitbleche oder ähnliches anzubringen, die eine Vergleichmäßigung der Strömung bei der Umleitung der Melaminschmelze vom Ringraum in das Zentralrohr, eine bessere Verteilung der Schmelzeströme und die Vergleichmäßigung der Blasen innerhalb des Zentralrohres, sowie eine bessere Auf trennung zwischen Melaminschmelze und Offgas beim Austritt aus dem Zentralrohr und am Reaktorkopf ermöglichen.

Im oberen Reaktorteil erfolgt die Auf trennung zwischen Offgas und flüssigem Melamin. Die Melaminschmelze kann dort sowohl am oberen Ende des Zentralrohres als auch zusätzlich durch seitliche Öffnungen im Zentralrohr in den ringförmigen Raum zwischen Zentralrohr und Reaktorinnenwand austreten.

Ein Teil des Melamins strömt in diesem Ringraum nach unten, während die restliche Melaminschmelze zur weiteren Aufarbeitung über einen Überlauf aus dem Reaktor ausgeschleust wird. Die Offgase werden kontinuierlich am Kopf des Reaktors bevorzugt in Richtung Harnstoffwäscher abgezogen. Vorteilhafterweise sind im Bereich der Auf trennung zwischen Offgas und flüssigem Melamin

Prallplatten oder Gitter als Beruhigungszone und zur Verbesserung der Trennwirkung angeordnet.

Im ringförmigen Bereich zwischen dem Zentralrohr und der Reaktorwand befinden sich zumeist vertikale Heizrohre, mit deren Hilfe dem Reaktor die für die endotherme Reaktion nötige Wärmemenge zugeführt wird. Ein Teil der aus dem Zentralrohr überlaufenden Melaminschmelze bewegt sich im Ringraum aufgrund der höheren Dichte nach unten, vermischt sich im unteren Zentralrohrrbereich erneut mit eingebrachtem Harnstoff und bewirkt somit eine interne Zirkulation im Reaktor.

Das restliche, über einen Überlauf am Kopf des Reaktors kontinuierlich ausgetragene Melamin wird in beliebiger Weise aufgearbeitet und verfestigt. Dies kann beispielsweise durch Entspannen des mit Ammoniak gesättigten Melamins bei einer Temperatur, die knapp über ihrem druckabhängigen Schmelzpunkt liegt, durch Verfestigen in einer Wirbelschicht oder durch Quenching mit Wasser, mit flüssigem oder gasförmigem Ammoniak oder durch Sublimieren und anschließendes Desublimieren aus der Gasphase erfolgen.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Reaktor zur Herstellung von Melamin durch Pyrolyse von Harnstoff, bestehend aus einem senkrecht stehenden Reaktorkörper mit Zentralrohr, im unteren Teil des Reaktors angebrachten Zuleitungen für Harnstoff und gegebenenfalls NH_3 , im oberen Teil des Reaktors angebrachten Ableitungen für das gebildete Melamin und für die im wesentlichen aus NH_3 und CO_2 bestehenden Offgase, Heizeinrichtungen und Meß- und Regeleinrichtungen, insbesondere für Temperatur, Druck, Durchflußmengen und Standhöhe der Schmelze, dadurch gekennzeichnet, daß eine oder mehrere Austrittsöffnungen für die Zuleitung von Harnstoffschmelze und gegebenenfalls NH_3 innerhalb des Zentralrohres angeordnet sind.

Im unteren Bereich des Zentralrohres ist bevorzugt eine Verteilerplatte zur Verteilung des einströmenden Harnstoffs und des gegebenenfalls eingebrachten NH_3 angebracht. Die Verteilerplatte kann entweder als ebene Platte ausgebildet

Falls eine höhere Reinheit im Endprodukt gewünscht wird, kann das im Kühlreaktor erhaltene Melamin mit oder ohne Druckerhöhung, mit weiterer NH₃-Zufuhr bei gleichzeitiger weiterer Temperaturerniedrigung durch einen Nachreaktor geleitet werden. Im Nachreaktor kann die Schmelztemperatur weiter abgesenkt werden, ohne daß eine Verfestigung des Melamins erfolgt. Die Temperatur im Nachreaktor liegt dabei wieder 1 bis 50°C, bevorzugt 1 bis 30°C höher als der vom jeweils herrschenden NH₃-Druck abhängige Schmelzpunkt des Melamins. Der Druck im Nachreaktor kann bis zu 1000 bar erreichen, er liegt üblicherweise bei etwa 100 bis 500 bar, bevorzugt bei 150 bis 350 bar.

Bevorzugt werden die Melaminschmelze und NH₃ von unten in den Nachreaktor eingeführt und am Kopf abgeführt. Der Nachreaktor besteht beispielsweise aus einer Kolonne mit Einbauten, die eine gleichmäßige Gasverteilung und Kühlung der Melaminschmelze gewährleisten. Diese Einbauten können beispielsweise Packungen, oder ein Statikmixer sein. Die Kühlung erfolgt durch das zugeführte kalte NH₃ oder geeignete Kühleinrichtungen.

Die anschließende Verfestigung des Melamins erfolgt auf beliebige Weise, beispielsweise durch Entspannen des mit Ammoniak gesättigten Melamins bei einer Temperatur, die knapp über ihrem druckabhängigen Schmelzpunkt liegt, durch Verfestigen in einer Wirbelschicht oder durch Quenching mit Wasser, mit flüssigem oder gasförmigem Ammoniak oder durch Sublimieren und anschließendes Desublimieren aus der Gasphase.

Fig. 1 stellt schematisch eine mögliche Anordnung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens dar. Es bedeuten (1) einen Melaminreaktor, (2) einen aus 2 Compartments bestehenden Kühlreaktor mit Überlaufrohr (12) für die Melaminschmelze, (3) einen Nachreaktor, (4) ist die aus dem Melaminreaktor in den Kühlreaktor strömende Melaminschmelze, (5) ist eine Harnstoffschmelze, die sowohl in den Melaminreaktor (1), als auch in den Kühlreaktor (2) eingebracht wird, (6) ist NH₃-Gas zur Einleitung in den Melaminreaktor (1), in den Kühlreaktor (2) und in den Nachreaktor (3). (7) ist die aus dem Kühlreaktor (2) über Pumpe(10) in den Nachreaktor (3) geführte Melaminschmelze, (8) die zur weiteren

Aufarbeitung aus dem Nachreaktor (3) kommende Melaminschmelze. (9) sind die Offgase aus dem Melaminreaktor (1) und dem Kühlreaktor (2). (11) ist das Offgas aus dem unteren Compartment des Kühlreaktors (2), das entweder als Strippgas in das obere Compartment des Kühlreaktors (2) oder in den Melaminreaktor (1) rückgeführt wird.

Beispiel:

In einen mit Sulzer-Packungen gefüllten Kühlreaktor, Höhe 4,5 m, Durchmesser 0,8 m, der einen Druck von 130 bar und eine Temperatur von 380°C aufweist, werden von oben 4103 kg/h Melaminschmelze und 370 kg/h Harnstoff eingebracht. Im Gegenstrom werden 1152 kg/h NH₃-Gas einer Temperatur von 350°C von unten durch den Kühlreaktor geleitet und die Gase am Kopf des Kühlreaktors abgezogen und dem Hauptreaktor zugeführt. Am Boden des Kühlreaktors werden 4395 kg/h der mit NH₃ gesättigten Melaminschmelze mit einer Reinheit von 99,0 % und einer Temperatur von 350°C abgezogen und gemeinsam mit 295 kg/h NH₃-Gas durch einen Nachreaktor, gefüllt mit statischen Mischelementen (Sulzer Mischerpackungen), der eine Höhe von 6 m, einen Durchmesser von 0,3 m aufweist und der bei einem Druck von 250 bar und einer Temperatur von 325°C betrieben wird, geleitet. Am Ausgang des Nachreaktors werden 4690 kg/h einer mit NH₃ gesättigten Melaminschmelze erhalten. Das erhaltene Melamin weist eine Reinheit von 99,6 % auf.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Melamin durch Pyrolyse von Harnstoff in einem Hochdruckverfahren, dadurch gekennzeichnet, daß Harnstoff gegebenenfalls gemeinsam mit NH₃ einem Melaminreaktor zugeführt, dort zu Melamin umgesetzt und das entstehende Offgas am Kopf des Reaktors abgezogen wird, die gebildete Melaminschmelze über einen Überlauf von oben einem Kühlreaktor zugeführt wird und im Kühlreaktor mit einer solchen Menge Harnstoffs versetzt wird, daß sie auf eine Temperatur abgekühlt wird, die 1 – 50 °C, bevorzugt 1 – 30 °C über dem vom jeweiligen NH₃-Druck abhängigen Schmelzpunkt des Melamins liegt, worauf durch Einleiten von NH₃ im Gegenstrom das gebildete CO₂ ausgetrieben, die Gase am Kopf des Kühlreaktors abgetrennt werden und die Melaminschmelze anschließend in beliebiger Weise aufgearbeitet wird.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß 1 – 5 Gew.%, bevorzugt 2 – 3 Gew.% der insgesamt zur Herstellung des Melamins nötigen Harnstoffmenge in den Kühlreaktor eingebracht werden.
3. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der in den Kühlreaktor eingetragene Harnstoff aus dem Offgaswäscher, und/oder aus der Harnstoffanlage kommt.
4. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der in den Kühlreaktor eingetragene Harnstoff in flüssigem NH₃ gelöst ist.
5. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Harnstoff einen Wassergehalt von 0,1 – 5 Gew. %, bevorzugt von 0,1 – 3 Gew.%, aufweist.

6. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Kühlreaktor ein Tankreaktor ist.
8. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Kühlreaktor ein Fallfilmreaktor ist.
7. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Kühlreaktor aus mehreren übereinander angeordneten Compartments besteht.
9. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Kühlreaktor ein Kombireaktor ist, dessen oberer Teil als Tankreaktor und dessen unterer Teil als Fallfilmreaktor ausgebildet ist.
10. Verfahren gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die aus dem Fallfilmreaktor abgetrennten Gase in den Tankreaktor geleitet werden.
11. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die aus dem Kühlreaktor abgetrennten Gase in den Melaminreaktor zurückgeführt werden.
12. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das im Kühlreaktor gebildete Melamin gegebenenfalls unter Druckerhöhung auf 100 bar bis 1000 bar und Temperaturerniedrigung auf einen Wert, der 1 bis 50°C, bevorzugt 1 bis 30°C über dem vom jeweiligen NH₃-Druck abhängigen Schmelzpunkt des Melamins liegt, einem Nachreaktor zugeführt wird und anschließend in beliebiger Weise aufgearbeitet wird.

1/1

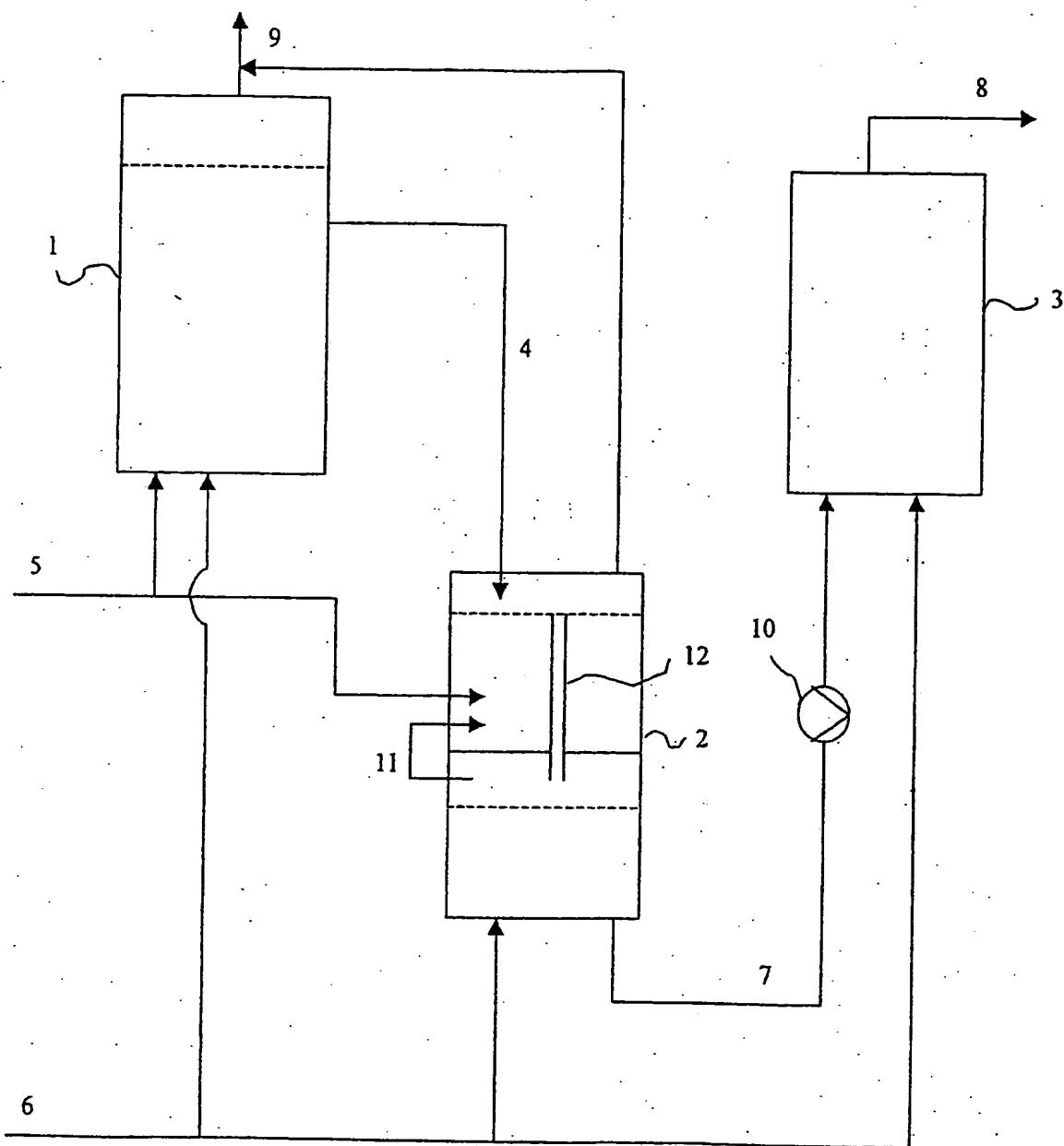


Fig. 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In International Application No
PCT/EP 01/08648A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C07D251/60

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 00 29393 A (AGROLINZ MELAMIN GMBH ;COUFAL GERHARD (AT)) 25 May 2000 (2000-05-25) page 2, paragraph 3 claim 1	1-12
A	WO 99 38852 A (AGROLINZ MELAMIN GMBH ;COUFAL GERHARD (AT)) 5 August 1999 (1999-08-05) the whole document	1-12
A	WO 97 20826 A (AGROLINZ MELAMIN GMBH ;CANZI LORENZO (IT); COUFAL GERHARD (IT); MU) 12 June 1997 (1997-06-12) cited in the application the whole document	1-12

 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the International search report

14 November 2001

28/11/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel: (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Kollmannsberger, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int'l. Application No.

PCT/EP 01/08648

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO 0029393	A 25-05-2000	AU 1160400 A		05-06-2000
		BR 9915040 A		17-07-2001
		WO 0029393 A1		25-05-2000
		EP 1129080 A1		05-09-2001
		NO 20012285 A		09-05-2001
WO 9938852	A 05-08-1999	AU 2718099 A		16-08-1999
		BG 104582 A		30-03-2001
		BR 9908145 A		28-11-2000
		CN 1289328 T		28-03-2001
		WO 9938852 A1		05-08-1999
		EP 1051409 A1		15-11-2000
		HR 20000506 A1		31-12-2000
		HU 0101240 A2		28-08-2001
		NO 20003524 A		07-07-2000
		PL 342057 A1		21-05-2001
		SK 9722000 A3		12-03-2001
		TR 200002211 T2		21-12-2000
		TW 422829 B		21-02-2001
		US 2001005751 A1		28-06-2001
WO 9720826	A 12-06-1997	AT 403579 B		25-03-1998
		AT 199495 A		15-08-1997
		AU 709030 B2		19-08-1999
		AU 1175597 A		27-06-1997
		BG 102504 A		30-04-1999
		BR 9611892 A		17-02-1999
		CA 2239542 A1		12-06-1997
		CN 1203592 A ,B		30-12-1998
		EG 20917 A		28-06-2000
		WO 9720826 A1		12-06-1997
		EP 0874832 A1		04-11-1998
		HR 960575 A1		31-12-1997
		HU 9904406 A2		28-05-2000
		JP 2000501404 T		08-02-2000
		NO 982251 A		15-05-1998
		NZ 324297 A		29-07-1999
		PL 327067 A1		23-11-1998
		SK 74998 A3		04-11-1998
		TR 9801029 T2		21-05-1999
		ZA 9610295 A		17-06-1997

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

nationales Aktenzeichen

EPO 01/08648

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C07D251/60

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C07D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 00 29393 A (AGROLINZ MELAMIN GMBH ;COUFAL GERHARD (AT)) 25. Mai 2000 (2000-05-25) Seite 2, Absatz 3 Anspruch 1	1-12
A	WO 99 38852 A (AGROLINZ MELAMIN GMBH ;COUFAL GERHARD (AT)) 5. August 1999 (1999-08-05) das ganze Dokument	1-12
A	WO 97 20826 A (AGROLINZ MELAMIN GMBH ;CANZI LORENZO (IT); COUFAL GERHARD (IT); MU) 12. Juni 1997 (1997-06-12) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-12

 Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

& Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

14. November 2001

28/11/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Kollmannsberger, M

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/08648

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 0029393	A	25-05-2000		AU 1160400 A		05-06-2000
				BR 9915040 A		17-07-2001
				WO 0029393 A1		25-05-2000
				EP 1129080 A1		05-09-2001
				NO 20012285 A		09-05-2001
WO 9938852	A	05-08-1999		AU 2718099 A		16-08-1999
				BG 104582 A		30-03-2001
				BR 9908145 A		28-11-2000
				CN 1289328 T		28-03-2001
				WO 9938852 A1		05-08-1999
				EP 1051409 A1		15-11-2000
				HR 20000506 A1		31-12-2000
				HU 0101240 A2		28-08-2001
				NO 20003524 A		07-07-2000
				PL 342057 A1		21-05-2001
				SK 9722000 A3		12-03-2001
				TR 200002211 T2		21-12-2000
				TW 422829 B		21-02-2001
				US 2001005751 A1		28-06-2001
WO 9720826	A	12-06-1997		AT 403579 B		25-03-1998
				AT 199495 A		15-08-1997
				AU 709030 B2		19-08-1999
				AU 1175597 A		27-06-1997
				BG 102504 A		30-04-1999
				BR 9611892 A		17-02-1999
				CA 2239542 A1		12-06-1997
				CN 1203592 A ,B		30-12-1998
				EG 20917 A		28-06-2000
				WO 9720826 A1		12-06-1997
				EP 0874832 A1		04-11-1998
				HR 960575 A1		31-12-1997
				HU 9904406 A2		28-05-2000
				JP 2000501404 T		08-02-2000
				NO 982251 A		15-05-1998
				NZ 324297 A		29-07-1999
				PL 327067 A1		23-11-1998
				SK 74998 A3		04-11-1998
				TR 9801029 T2		21-05-1999
				ZA 9610295 A		17-06-1997